

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 8 日
Date of Application:

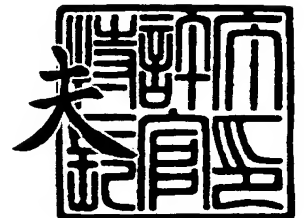
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 3 0 1 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 3 0 1 2]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 828608F253

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/738

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 昌敏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 都丸 美喜男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 橋本 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも 1 層の磁性層が形成されてなる磁気記録媒体の製造方法において、該支持体の少なくとも片方の面上に厚さが $0.10 \sim 1 \mu\text{m}$ 、表面粗さが 5 nm 以下かつ原子間力顕微鏡 (AFM) により測定された 20 nm 以上の高さの突起が $20 \text{ 個} / 900 \mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、残留溶剤量が $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満の平滑化塗布層を設けた後、巻き取ることなく当該平滑化塗布層上に少なくとも 1 層の磁性層を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 2】 前記平滑化塗布層が高分子溶液を塗布乾燥させて形成したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 3】 前記平滑化塗布層は、分子中に放射線硬化官能基を有する化合物を含有した塗布液を塗布した後、放射線照射することにより該化合物を硬化させて形成したものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 4】 前記平滑化塗布層は、分子中に紫外線硬化官能基を有する化合物を含有した塗布液を塗布した後、紫外線照射することにより該化合物を硬化させて形成したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 5】 前記平滑化塗布層の残留溶剤量が $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下である請求項 1 ～ 4 いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 6】 前記磁性層の厚さが $20 \sim 500 \text{ nm}$ である請求項 1 ～ 5 いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 7】 前記磁性層と前記平滑化塗布層との間に非磁性粉末と結合剤を含む厚さ $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の非磁性層を設けた請求項 1 ～ 6 いずれか 1 つに記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 8】 前記非磁性層及び前記磁性層をウェットオンウェット塗布により設けた請求項 7 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、非磁性支持体上に平滑化層を設け、その上に直接または非磁性層を介して磁性層を形成する磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

磁気ディスクの分野において、Co変性酸化鉄を用いた2MBのMF-2HDフレキシブルディスクがパーソナルコンピュータに標準搭載されようになった。しかし、扱うデータ容量が急激に増加している今日において、その容量は十分とは言えなくなり、フレキシブルディスクの大容量化が望まれていた。

また、磁気テープの分野においても近年、ミニコンピューター、パーソナルコンピュータ、ワークステーションなどのオフィスコンピューターの普及に伴って、外部記憶媒体としてコンピュータデータを記録するための磁気テープ（いわゆるバックアップテープ）の研究が盛んに行われている。このような用途の磁気テープの実用化に際しては、とくにコンピューターの小型化、情報処理能力の増大と相まって、記録の大容量化、小型化を達成するために、記録容量の向上が強く要求される。

【0003】

従来、磁気記録媒体には酸化鉄、Co変性酸化鉄、CrO₂、強磁性金属粉末（MP）、六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられている。この中でも強磁性金属微粉末と六方晶系フェライト微粉末は高密度記録特性に優れていることが知られている。ディスクの場合、高密度記録特性に優れる強磁性金属微粉末を用いた大容量ディスクとしては10MBのMF-2TD、21MBのMF-2SDまたは六方晶フェライトを用いた大容量ディスクとしては4MBのMF-2ED、21MBフロプティカルなどがあるが、容量、性能的に十分とは言えなかった。このような状況に対し、高密度記録特性を向上させる試みが多くなされている。例えば、LS-120やZIPなどの100M～120M等の高容量で高密度の記録が実現され、さら

に面記録密度で $0.2 \text{ Gbit} / \text{inch}^2$ 以上もの高密度記録が要求されつつある。また、アクセス時間を短くすると言う要請からディスクの回転数もより高速になる傾向がある。

このような高密度で高回転または高転送の磁気記録媒体にあっては、安定な記録再生を維持するためには従来の媒体よりもさらに高度な走行性及び耐久性が要求される。以下、塗布型磁気記録媒体において記録密度と走行耐久性とを主に改善するために提案された先行技術について述べる。

【0004】

例えば、特開平6-52541号公報には、磁性層表面の研磨剤の平均突起高さを 15 nm 以下とした磁気テープを開示し、ヘッド磨耗、ヘッド汚れを改善し、電磁変換特性と耐久性とを両立させる旨の記載がある。特開平6-12651号公報は、磁性層の R_a が 15 nm 以下で、 30 nm 以上の突起が $125, 000 \sim 250, 000$ 個/ mm^2 分布する磁性層であって、磁性層中の潤滑剤量を示した磁気ディスクを開示している。

特開平6-309650号公報には、潤滑剤を磁性粉 100 質量部に対し $8 \sim 30$ 質量部含有し、磁性層の最も高い突起から 20 nm 低い面よりも高い突起の数が $400 \sim 2,500$ 個/ mm^2 とした磁気記録媒体、すなわち、磁性層中の潤滑剤量と磁性層面の特定の高さの突起の存在密度を特定することにより、走行安定性を確保しようとする磁気記録媒体、特に磁気ディスクを開示している。

【0005】

ところで、従来、電磁誘導を動作原理とする磁気ヘッド（誘導型磁気ヘッド）が用いられ普及している。だが、更に高密度記録再生領域で使用するには限界が見え始めている。すなわち、大きな再生出力を得るためには再生ヘッドのコイル巻数を多くする必要があるが、インダクタンスが増加し高周波での抵抗が増加し結果として再生出力が低下する問題があった。

【0006】

近年MR（磁気抵抗）を動作原理とする再生ヘッドが提案され、ハードディスク等で使用され始め、また、特開平8-227517号公報には磁気テープへの応用が提案されている。MRヘッドは誘導型磁気ヘッドに比較して数倍の再生出

力が得られ、かつ誘導コイルを用いないため、インピーダンスノイズ等の機器ノイズが大幅に低下し、磁気記録媒体のノイズを下げることで大きなS/N比を得ることが可能になってきた。換言すれば従来機器ノイズに隠れていた磁気記録媒体ノイズを小さくすれば良好な記録再生が行え、高密度記録特性が飛躍的に向上できることになる。

ところがMRヘッドは微小な熱の影響を受けてノイズ（サーマルノイズ）を発生するという問題があり、特に、磁性層表面にある突起に当たるとその影響で突発的に且つ持続してノイズが増大するという問題があり、デジタル記録の場合エラー補正が不可能なほどの問題を起こすことがある。このサーマルノイズの問題は、記録密度が0.5 Gbit/inch²以上の記録信号を再生するシステムに供される磁気記録媒体において深刻となる。

【0007】

このようなサーマルノイズを低減するには、磁性層の表面性を制御することが重要であり、そのための手段として支持体の表面性を制御することが行われてきている。例えば、支持体上にポリウレタン被覆層を設けたもの（特許文献1及び2参照）や、支持体上に放射線照射により重合する化合物からなる層を設けたもの（特許文献3参照）が提案されている。

しかし、前者の先行技術は、製造される支持体が高価であり、かつ平滑性が不十分である。

更に、前者および後者の先行技術とも平滑化された支持体を一旦ロール状に巻き取り、その巻き取ったロールを別に設けられた磁性層等の機能層を設ける塗布あるいは蒸着等の工程で再び送り出すことが想定されている。しかし、平滑化された支持体はハンドリングが困難で特に巻き取る際にはしわが発生し易く、生産性、歩留まりが著しく低下するという問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特許第2938548号公報

【特許文献2】

特許第2938549号公報

【特許文献3】

特公平5-57647号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はMRヘッドを組み合わせた記録再生システムにおいても電磁変換特性が良好で特に高密度記録領域でのC/NまたはS/Nが格段に改良された、生産性に優れ、低価格な磁気記録媒体を製造することができる方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記(1)～(8)により達成された。

(1) 支持体上に少なくとも1層の磁性層が形成されてなる磁気記録媒体の製造方法において、該支持体の少なくとも片方の面上に厚さが $0.10 \sim 1 \mu\text{m}$ 、表面粗さが 5 nm 以下かつ原子間力顕微鏡(AFM)により測定された 20 nm 以上の高さの突起が $20 \text{ 個} / 900 \mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、残留溶剂量が $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満の平滑化塗布層を設けた後、巻き取ることなく当該平滑化塗布層上に少なくとも1層の磁性層を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法、

(2) 前記平滑化塗布層が高分子溶液を塗布乾燥させて形成したものであることを特徴とする(1)に記載の磁気記録媒体の製造方法、

(3) 前記平滑化塗布層は、分子中に放射線硬化官能基を有する化合物を含有した塗布液を塗布した後、放射線照射することにより該化合物を硬化させて形成したものであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の磁気記録媒体の製造方法、

(4) 前記平滑化塗布層は、分子中に紫外線硬化官能基を有する化合物を含有した塗布液を塗布した後、紫外線照射することにより該化合物を硬化させて形成したものであることを特徴とする(1)～(3)いずれか1つに記載の磁気記録媒体の製造方法、

(5) 前記平滑化塗布層の残留溶剂量が $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下である(1)～(

4) いずれか1つに記載の磁気記録媒体の製造方法、

(6) 前記磁性層の厚さが20～500 nmである(1)～(5) いずれか1つに記載の磁気記録媒体の製造方法、

(7) 前記磁性層と前記平滑化塗布層との間に非磁性粉末と結合剤を含む厚さ0.5～3.0 μ mの非磁性層を設けた(1)～(6) いずれか1つに記載の磁気記録媒体の製造方法、

(8) 前記非磁性層及び前記磁性層をウェットオンウェット塗布により設けた(7)に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、支持体の少なくとも片方の面上に厚さが0.10～1 μ m、表面粗さが5 nm以下かつ原子間力顕微鏡 (AFM) により測定された20 nm以上の高さの突起 (以下、「PN (20 nm以上)」とも記す。) が20個/900 μ m²以下であり、かつ、残留溶剂量が10 mg/m²未満の平滑化塗布層を設けた後、巻き取ることなく当該平滑化塗布層上に少なくとも1層の磁性層を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法である。

【0012】

平滑化塗布層が設けられる支持体は通常はロール状であり、これを引き出しながら支持体上に平滑化塗布層を設け、巻き取ることなく平滑化塗布層が乾燥した後、少なくとも磁性層が平滑化塗布層上に設けられ、次いで所定の形状、サイズに裁断される。従って、平滑化塗布層を上記のように高度に平滑化しても、しわ等の不具合が回避できるため表面性の優れた磁性層を形成することができ、ひいてはC/NまたはS/Nを改善することができる。

【0013】

平滑化塗布層は支持体の両面に設けられても片面のみに設けられても良い。例えば、ディスク状磁気記録媒体の場合は、通常、両面に平滑化塗布層が設けられ、テープ状磁気記録媒体の場合は、通常、片面に設けられるが、特に限定されない。

平滑化塗布層の厚さは、0.10～1 μ mであるが、0.2～0.7 μ mが好

ましい。平滑化塗布層の厚さが上記範囲を外れると、平滑化塗布層の表面粗さ及びPN (20 nm以上) を本発明の範囲に調整することが困難となる傾向があり、また、同厚さが1 μ mを超えるとテープ状磁気記録媒体の高容量化にとって不利となる。

平滑化塗布層の表面粗さは、WYKO社製TOPO-3Dで250 μ m角を測定した中心面平均表面粗さRaで示す。Raは5 nm以下であるが、0.5~4.0 nmが好ましく、1.0~3.0 nmがさらに好ましい。

【0014】

平滑化塗布層に存在する突起の高さとは、原子間力顕微鏡にて求められる中心面（平面と粗さ曲面で囲まれた体積が平面に対し上下で等しくかつ最小になる平面）を基準面とした高さで定義する。従って、PN (20 nm以上) とは、この基準面以上の高さが20 nm以上である突起の30 μ m角当りの総数で突起密度を示す。PN (20 nm以上) は、20個/900 μ m²以下であるが、10個/900 μ m²以下が好ましい。

平滑化塗布層のPN (20 nm以上) は小さいければ小さい程好ましい。Ra及びPNの少なくとも一方が上記範囲の上限を超えるとC/N又はS/Nが改善されない。

平滑化塗布層の残留溶剂量は10 mg/m²未満である。好ましくは5 mg/m²以下、さらに好ましくは2 mg/m²以下である。残留溶剂量が10 mg/m²以上であると平滑化層上の塗布層中に残留した溶剤が移動し塗布層の強度を劣化させる可能性がある。

【0015】

上記のような平滑化塗布層を支持体上に形成する手段としては、特に制限はないが、以下の手段が好ましい。

- 1) 支持体上に高分子溶液を塗布乾燥させて平滑化塗布層を形成する手段。
- 2) 支持体上に分子中に放射線硬化官能基を有する化合物を含有した塗布液を塗布した後、放射線照射し硬化して平滑化塗布層を形成する手段。

【0016】

まず手段1) について説明する。

用いられる高分子溶液としては、粘度は 50 c p 以下が好ましく、さらには 30 c p 以下が好ましい。また、塗布液の表面張力は 22 mN/m 以上が好ましく、24 mN/m 以下が更に好ましい。

高分子としては、数平均分子量は 10,000~100,000 が好ましい。また、平滑化塗布層上に塗布層を設けて磁気記録媒体を形成する場合には、該塗布層用溶媒に不溶性乃至難溶性の高分子が好ましく、特に水溶性高分子が好ましい。

また、高分子のガラス転移温度 (T_g) は 0℃~120℃が好ましく、10℃~80℃がさらに好ましい。0℃未満では端面でのブロッキングが生じる場合があり、120℃を超えると平滑化塗布層内の内部応力が緩和されず結果として密着力が確保できない場合がある。

【0017】

用いる高分子としては、特に制限はないが、上記条件を満足するものが好ましく、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル系樹脂等が挙げられる。

ポリアミドとしては、ジアミンとジカルボン酸の重縮合化合物、ラクタム類の開環重合化合物、ジアミンとジカルボン酸との 1/1 (モル比) の塩とカプロラクタム等のラクタム類との共重合物等が挙げられる。

【0018】

ジアミンとしては、ヒドラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ジ(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-メチルシクロヘキシル)メタン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、トリレンジアミン、キシレンジアミン、ナフチレンジアミン、ビス(アミノメチル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、1-(2-アミノメチル)ピペラジン、1-(2-アミノ

エチル) ピペラジン、1-(2-アミノプロピル) ピペラジン等が使用できる。

【0019】

ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等及びそれらの酸無水物を使用することができる。

ラクタム類としては、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン、 γ -ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ω -カプリルラクタム、 ω -ラウロラクタム等が使用される。

【0020】

また、ポリアミドとしては、アミノ酸重合体が挙げられる。アミノ酸重合体は、人口合成物でも天然高分子、例えば、コラーゲン等の蛋白質でもよい。

更に、ポリアミドとしては、プラスチック材料講座(16)「ポリアミド樹脂」(福本修編、日刊工業新聞社発行)；「合成高分子V」(朝倉書店発行、村橋、井本、谷編集)；米国特許2,130,497号；同2,130,523号；同2,149,273号；同2,158,064号；同2,223,403号；同2,249,627号；同2,534,347号；2,540,352号；2,715,620号；同2,756,221号；同2,939,862号；同2,994,693号；同3,012,994号；同3,133,956号；同3,188,228号；同3,193,475号；同3,193,483号；同3,197,443号；同3,226,362号；同3,242,134号；同3,247,167号；同3,299,009号；同3,328,352号；同3,354,123号等に記載されているものや、特開平11-283241号公報に記載されている3級アミノ基を有するポリアミド等からも適宜選定して用いられ得る。

【0021】

ポリアミドイミドとしては、末端にアミノ基を有する低分子量のポリアミドと酸ジ無水物やそのエステルとの反応による方法、末端にアミノ基を有する低分子量のポリアミド酸と二塩基酸クロリドとの反応による方法、トリメリット酸誘導

体とジアミンと反応による方法等によって得られる。

【0022】

ポリアミド成分としては、上記ポリアミドで記載したジアミン及びジカルボン酸あるいはアミノ酸から形成されるものが挙げられる。トリメリット酸誘導体等との反応で用いるジアミンとしては、上記のジアミンが挙げられる。

酸ジ無水物やそのエステルとしては、ピロメリット酸-1,4-ジメチルエステル、ピロメリット酸テトラメチルエステル、ピロメリット酸エチルエステル、2,3,6,7-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、1,2,5,6-ナフタリンテトラカルボン酸ジ無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、2,2',6,6'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物等が挙げられる。

末端にアミノ基を有する低分子量のポリアミド酸は、上記ジアミンと酸ジ無水物やそのエステルと反応させることにより形成できる。

二塩基酸クロリドとしては、上記ジカルボン酸のクロリドが挙げられる。

用いられるポリアミドイミドとしては、「ポリアミド樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社発行）等に記載されているものから適宜選定され得る。

【0023】

ポリエステルとしては、ジカルボン酸とグリコールから合成されるものが挙げられる。

ジカルボン酸としては、芳香族、脂肪族、脂環族のものなどが挙げられ、具体的には上記と同様のものが挙げられるが、芳香族のものが好ましい。

グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAなどの脂肪族、脂環族、芳香族グリコール等が挙げられる。

【0024】

ポリウレタンとしては、ポリオール、ジイソシアネート、鎖延長剤等から公知の方法で製造されるものが挙げられる。

ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が用いられる。ポリエステルポリオールのポリエステル成分としては、上記ポリエステルのジオールが挙げられる。ジイソシアネートとしては、磁性層に用いる結合剤のところで記載されるものが挙げられる。鎖延長剤としては、多価アルコール、ポリアミン（例えば、上記ジアミン等）等が用いられる。

【0025】

上記した平滑化塗布層形成に用いる高分子は、必要により $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属、アンモニウムを示す）、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $0.1 \sim 3 \text{ meq/g}$ から適宜選定されることが好ましい。

【0026】

尚、平滑化塗布層用塗布液の溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、ヘキサン等、及び水等が使用できる。これら溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。こ

れら溶媒の中でも、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、水、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル等の単独または組み合わせが好ましい。

【0027】

次に手段2)、即ち、分子中に放射線硬化官能基を有する化合物を含有した塗布液を用いて平滑化塗布層を形成する手段について説明する。

用いられる分子中に放射線硬化官能基を有する化合物（以下、「放射線硬化型化合物」とも言う。）とは、放射線、例えば、電子線、紫外線などによるエネルギーが与えられると重合乃至架橋して高分子化して硬化する性質を有する化合物を言う。そして、放射線硬化型化合物は、それらのエネルギーを与えない限り反応が進まない。そのため放射線硬化型化合物を含む塗布液は、放射線を照射しない限り粘度が安定しており、高い塗膜平滑性を得ることができる。また、放射線による高いエネルギーにより瞬時に反応が進むため、高い塗膜強度を得ることができる。

上記放射線硬化型化合物の分子量は、200～2,000の範囲であることが好ましい。分子量が上記範囲であると、比較的低分子量であるので、カレンダー工程において塗膜が流動し易く成形性が高く、平滑な塗膜を実現することができる。

【0028】

2官能以上の放射線硬化型化合物としては、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリル酸アミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等を挙げることができる。

2官能の放射線硬化型化合物の具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレ

ート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート等に代表される脂肪族ジオールにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたものを用いることができる。

また、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールに、アクリル酸、メタクリル酸を付加したポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレートや公知の二塩基酸、グリコールから得られたポリエステルポリオールに、アクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレートも用いることができる。

公知のポリオール、ジオールとポリイソシアネートを反応させたポリウレタンにアクリル酸、メタクリル酸を付加させたポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレートを用いてもよい。

ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールFやこれらのアルキレンオキサイド付加物にアクリル酸、メタクリル酸を付加させたものや、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート等の環状構造を有するものも用いることができる。

【0029】

3官能の放射線硬化型化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変成トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変成トリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変成ジメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変成トリメタクリレート、ペンタエリスリトールト

リメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変成トリメタクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変成ジメチロールプロパントリメタクリレート等を用いることができる。

【0030】

4官能以上の放射線硬化型化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変成ヘキサアクリレート等を用いることができる。

【0031】

中でも、具体例として好ましいものは、分子量200～2,000の2官能のアクリレート化合物であり、更に好ましいものはビスフェノールA、ビスフェノールF、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールFやこれらのアルキレンオキサイド付加物にアクリル酸、メタクリル酸を付加させたものである。

【0032】

本発明に使用される放射線硬化型化合物は、ポリマー型の結合剤と併用されてもよい。併用される結合剤としては上記手段1)の高分子や従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。

【0033】

放射線として、紫外線を用いる場合は、重合開始剤を併用することが好ましい。重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤及び光アミン発生剤等を用いることができる。

【0034】

光ラジカル重合剤としては、たとえば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)

ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ミヒラーケトン類、アセトフェノン、2-(4-トルエンスルホニルオキシ)-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α, α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類、アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類、フェナシクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン、トリス(トリハロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物、アシルホスフィンオキシド類、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物等が挙げられる。

【0035】

また光ラジカル重合剤として、たとえばIRGACURE-184、同261、同369、同500、同651、同907(チバーガイギー社製)、Darocur-1173、同1116、同2959、同1664、同4043(メルクジャパン社製)、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(日本化薬(株)製)、VICURE-10、同55(STAUFFER Co.LTD 製)、TRIGONAL P1(AKZO Co.LTD 製)、SANDORAY 1000(SANDOZ Co.LTD 製)、DEAP(APJOHN Co.LTD 製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD(WARD BLEKINSOP Co.LTD 製)等の市販品を用いることもできる。

【0036】

また光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩類、トリフェニルスルホニウム塩類、メタロセン化合物類、ジアリールヨードニウム塩類、ニトロベンジルスルホナート類、 α -スルホニロキシケトン類、ジフェニルジスルホン類、イミジルスルホナート類が挙げられる。

光カチオン重合開始剤として、アデカウルトラセットPP-33、OPTMER SP-150、同170(旭電化工業(株)製)(ジアゾニウム塩)、OPTOMER SP-150、170(旭電化工業(株)製)(スルホニウム塩)、IRGACURE 261(チバーガイギー(株)製)(メタロセン化合物

）等の市販品を用いることもできる。

【0037】

光アミン発生剤としては、ニトロベンジカーバミメート類、イミノスルホナート類が挙げられる。これらの光重合開始剤は、露光条件（たとえば酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるか）等によって適宜選択され用いられる。またこれらの光重合開始剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0038】

放射線硬化型化合物あるいは更に他の結合剤や光重合開始剤を含む組成物は、それらを溶解する溶媒にて塗布液とされるが、その溶媒としては、手段1）で例示したものから適宜選定される。

支持体上に上記塗布液を塗布した後、通常、乾燥後に放射線が塗布層に照射される。乾燥は、自然乾燥よりも加熱乾燥が好ましい。加熱温度、乾燥時間、乾燥風量などの乾燥条件を適宜調節することにより、平滑化塗布層の残留溶剂量を 10 mg/m^2 未満とすることができる。

放射線として、電子線を用いる場合、電子線量は総量で $1 \sim 20 \text{ Mrad}$ が好ましく、 $3 \sim 10 \text{ Mrad}$ が更に好ましい。

放射線として、紫外線を用いる場合、その量は $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。

紫外線（UV）及び電子線（EB）照射装置、照射条件などについては、「UV・EB硬化技術」（（株）総合技術センター発行）や「低エネルギー電子線照射の応用技術」（2000、（株）シーエムシー発行）などに記載されている公知のものを用いることができる。

平滑化塗布層の厚さは、平滑化塗布層の構成成分等によるが、前記範囲が好ましい。磁気テープの場合、平滑化塗布層の表面性、物理強度が確保されるのであれば、高容量化には薄い程好ましい。

【0039】

尚、平滑化塗布層用塗布液には、所望の表面性を得るためにフィラーを含有させることも可能である。フィラーの最大径は 50 nm 以下が好ましい。 50 nm を超えるとドロップアウト（DO）の原因となる場合がある。

しかし、このような平滑化塗布層用塗布液の組成を変更して本発明の範囲を外れた平滑化塗布層を形成するような塗布液を支持体の他方に塗布してバック層などを形成してテープ状磁気記録媒体を形成してもよい。その場合、更にその平滑化塗布層の上に他の組成の層を形成してもよい。

【0040】

また、平滑化塗布層は磁性層用塗布液や非磁性層用塗布液に対して安定であることが望まれる。従って、平滑化塗布層のメチルエチルケトン（MEK）／シクロヘキサノン混合溶液（1：1）へ溶出量は $0.0 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.0 \sim 0.2 \text{ mg/cm}^2$ であることが更に好ましい。

【0041】

本発明で設けられる磁性層は、強磁性粉末と結合剤を主体とする塗布型に好適であるが、強磁性金属薄膜型であってもよい。後者の場合は、蒸着、スパッタなど公知の方法で磁性層を設けることができる。

塗布型の場合、磁性層の厚さは $20 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ が更に好ましい。

また、磁性層は、平滑化塗布層上に非磁性粉末と結合剤を含む非磁性層（下層ともいう）を設けた上に設けることが好ましい。非磁性層の厚さは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、更に $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、磁性層（上層又は上層磁性層ともいう）と非磁性層は、非磁性層が湿潤状態に間に磁性層を設けるウェットオンウェット（W/W）塗布により設けることが好ましい。

【0042】

以下、本発明により製造されるものが塗布型磁気記録媒体である場合、その構成要素毎に説明する。

[磁性層]

本発明の磁気記録媒体は下層と超薄層磁性層を支持体の片面だけでも、両面に設けても良い。上下層は下層を塗布後、下層が湿潤状態の内（W/W）にでも、下層が乾燥した後、ウェットオンドライ（W/D）にでも上層磁性層を設けることが出来る。生産得率の点から同時、又は逐次湿潤塗布が好ましいが、ディスク

の場合は乾燥後塗布も十分使用できる。重層構成で同時、又は逐次湿潤塗布（W/W）では上層／下層が同時に形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも上層磁性層の表面粗さを良化できる。磁性層の抗磁力 H_c は 160 kA/m 以上であることが好ましく、強磁性金属粉末では B_m は $0.2 \sim 0.5 \text{ T}$ 、六方晶フェライト粉末では $0.1 \sim 0.3 \text{ T}$ であることが好ましい。

【0043】

〔強磁性粉末〕

磁性層に使用する強磁性粉末としては、特に制限されるべきものではないが、 $\alpha\text{-Fe}$ を主成分とする強磁性金属粉末、六方晶フェライト粉末が好ましい。これらの強磁性金属粉末には所定の原子以外に Al 、 Si 、 S 、 Sc 、 Ca 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Cu 、 Y 、 Mo 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Ba 、 Ta 、 W 、 Re 、 Au 、 Hg 、 Pb 、 Bi 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 P 、 Co 、 Mn 、 Zn 、 Ni 、 Sr 、 B などの原子を含んでもかまわない。特に、 Al 、 Si 、 Ca 、 Y 、 Ba 、 La 、 Nd 、 Co 、 Ni 、 B の少なくとも1つを $\alpha\text{-Fe}$ 以外に含むことが好ましく、 Co 、 Y 、 Al の少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。 Co の含有量は Fe に対して0原子%以上40原子%以下が好ましく、さらに好ましくは15原子%以上35%以下、より好ましくは20原子%以上35原子%以下である。 Y の含有量は1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。 Al は1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭46-39639号、米国特許第302

6215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0044】

強磁性粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属粉末は公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0045】

磁性層の強磁性金属粉末をBET法による比表面積（ S_{BET} ）で表せば $45 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、更に好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではノイズが高くなり、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると表面性が得にくく好ましくない。磁性層の強磁性金属粉末の結晶子サイズは $80 \sim 180 \text{ \AA}$ が好ましく、更に好ましくは $100 \sim 180 \text{ \AA}$ 、特に好ましくは $110 \sim 175 \text{ \AA}$ である。強磁性金属粉末の長軸長は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以上 $0.12 \mu\text{m}$ 以下である。強磁性金属粉末の針状比は3以上15以下が好ましく、さらには5以上12以下が好ましい。強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s は $100 \sim 180 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ であり、好ましくは $110 \sim 170 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 、更に好ましくは $125 \sim 160 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ である。強磁性金属粉末の抗磁力は $160 \sim 280 \text{ kA/m}$ が好ましく、更に好ましくは $176 \sim 240 \text{ kA/m}$ である。

【0046】

強磁性金属粉末の含水率は0.01～2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4～12であるが、好ましくは6～10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し0.1～10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。

また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。

強磁性金属粉末自体のSFDは小さい方が好ましく、0.8以下が好ましい。強磁性金属粉末のHcの分布を小さくする必要がある。尚、SFDが0.8以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

【0047】

次に六方晶フェライト粉末について述べる。本発明に用いられる六方晶フェライトとしてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、

Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0048】

粒子サイズは六角板径で通常、10～100nm、好ましくは10～60nmであり、特に好ましくは10～50nmである。特にトラック密度を上げるためMRヘッドで再生する場合、低ノイズにする必要があり、板径は40nm以下が好ましいが、10nmより小さいと熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。100nmを越えるとノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比（板径／板厚）は1～15が望ましい。好ましくは1～7である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。15より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10～100m²/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと σ ／平均サイズ＝0.1～2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

【0049】

磁性体で測定される抗磁力H_cは通常、40～400kA/m程度まで作成できる。H_cは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。本発明では磁性体のH_cは160～320kA/m程度であるが、好ましくは176～280kA/mである。ヘッドの飽和磁化が1.4テスラを越える場

合は、 176 kA/m 以上にすることが好ましい。 H_c は粒子サイズ（板径・板厚）、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。

飽和磁化 σ_s は $40\sim80\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ である。 σ_s は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。 σ_s 改良のためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して $0.1\sim10\%$ である。

磁性体のpHも分散に重要である。通常 $4\sim12$ 程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から $6\sim11$ 程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常 $0.01\sim2.0\%$ が選ばれる。

【0050】

六方晶フェライトの製法としては、（１）酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法、（２）バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後 100°C 以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、（３）バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し 1100°C 以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0051】

〔非磁性層〕

次に平滑化塗布層と磁性層の間に下層である非磁性層を設ける時の下層に関す

る詳細な内容について説明する。

下層は実質的に非磁性であればその構成は制限されるべきものではないが、通常、少なくとも樹脂からなり、好ましくは、粉体、例えば、無機粉末あるいは有機粉末が樹脂中に分散されたものが挙げられる。該無機粉末は、通常、好ましくは非磁性粉末であるが、下層が実質的に非磁性である範囲で磁性粉末も使用され得るものである。

【0052】

該非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ヘマタイト、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α 酸化鉄である。

【0053】

これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005~2 μ mが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは0.01 μ m~0.2 μ mである。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08 μ m以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が0.3 μ m以下が好ましく、0.2 μ m以下がさらに好ましい。タップ密度は通常、0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。

非磁性粉末の含水率は通常、0.1~5質量%、好ましくは0.2~3質量%、更に好ましくは0.3~1.5質量%である。非磁性粉末のpHは通常、2~

11であるが、pHは5.5～10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は通常、 $1\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $10\sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ である。非磁性粉末の結晶子サイズは $0.004\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.04\text{ }\mu\text{m}\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は $5\sim 100\text{ ml}/100\text{ g}$ 、好ましくは $10\sim 80\text{ ml}/100\text{ g}$ 、更に好ましくは $20\sim 60\text{ ml}/100\text{ g}$ である。比重は1～12、好ましくは3～6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は $1\sim 20\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2\sim 15\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3\sim 8\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。pHは3～6の間にあることが好ましい。これらの非磁性粉末の表面には表面処理が施され Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 が存在することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを存在させた後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0054】

下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製 α ヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-500BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 α ヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 α ヘマタイト α -40、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、

MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO₂P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと α -酸化鉄である。

【0055】

下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げる、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0056】

下層のカーボンブラックの比表面積は通常、100～500m²/g、好ましくは150～400m²/g、DBP吸油量は通常、20～400ml/100g、好ましくは30～400ml/100gである。カーボンブラックの粒子径は通常、5～80nm、好ましくは10～50nm、さらに好ましくは10～40nmである。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10%、タッパ密度は0.1～1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボン

ブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50質量%を越えない範囲、非磁性層総質量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0057】

また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

下層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0058】

[結合剤]

本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が $1,000 \sim 200,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 100,000$ 、重合度が約 $50 \sim 1000$ 程度のものである。

【0059】

このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニ

ルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の放射線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0060】

ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 (Rは炭化水素基)、エポキシ基、 SH 、 CN 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0061】

本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト

社製 VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製 1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製 MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製 ニッポラン N2301、N2302、N2304、大日本インキ社製 パンデックス T-5105、T-R3080、T-5201、バーノック D-400、D-210-80、クリスボン 6109、7209、東洋紡社製 バイロン UR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン 4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製 サンプル SP-150、旭化成社製 サラン F310、F210 などがあげられる。

【0062】

非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性粉末または強磁性粉末に対し、5～50質量%の範囲、好ましくは10～30質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20質量%、ポリイソシアネートは2～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $30^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は通常、 $0.05 \sim 10 \text{ Kg/mm}^2$ ($\cong 0.49 \sim 98 \text{ MPa}$)、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/mm}^2$ ($\cong 0.49 \sim 98 \text{ MPa}$) が好ましい。

【0063】

磁気記録媒体は二層以上から構成され得る。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ

以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ非磁性層、磁性層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層の結合剤量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0064】

本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0065】

[カーボンブラック]

磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンレス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、粒子径は $5 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 250 \text{ nm}$ 、更に好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ である。pHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim$

1 g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン社製、CONDUCTEXSC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製、ケッチェンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1～30%でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層磁性層、下層非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0066】

[研磨剤]

本発明に用いられる研磨剤としては α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりは

ない。これら研磨剤の粒子サイズは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲である。特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は $0.3 \sim 2 \text{ g/cc}$ 、含水率は $0.1 \sim 5\%$ 、pHは $2 \sim 11$ 、比表面積は $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT20、HIT-30、HIT-55、HIT60、HIT70、HIT80、HIT100、レイノルズ社製、ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製、WA10000、上村工業社製、UB20、日本化学工業社製、G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製、TF100、TF140、イビデン社製、ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製、B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じ非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0067】

[添加剤]

磁性層と非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、 α ナフチル燐酸、フェニル燐酸、ジフェニル燐酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフ

ガ

イン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0068】

これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルフォ

ン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベグイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0069】

本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的效果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性粉末に対し、0.1%～50%、好ましくは2%～25%の範囲で選択される。

【0070】

また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453に記載の溶剤を用いることができる。

【0071】

[層構成]

磁気記録媒体の厚み構成は支持体が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 80 \mu\text{m}$ である。コンピュータテープの支持体は、 $3.0 \sim 6.5 \mu\text{m}$ （好ましくは、 $3.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $4.0 \sim 5.5 \mu\text{m}$ ）の範囲の厚さのものが使用される。

【0072】

平滑化塗布層と非磁性層または磁性層の間に密着性向上のための下塗層を設けてもかまわない。本下塗層厚みは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。本発明は通常支持体両面に非磁性層と磁性層を設けてなる両面磁性層ディスク状媒体であっても、片面のみに設けてもかまわない。この場合、帯電防止やカール補正などの効果を出すために非磁性層、磁性層側と反対側にバック層を設けてもかまわない。この厚みは $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。これらの下塗層、バック層は公知のものが使用できる。

【0073】

媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものである。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0074】

下層は実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでもよい。実質的に非磁性とは下層の残留磁束密度が 0.1 T 以下または抗磁力が 8 kA/m 以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力をもたないことを示す。

【0075】

[バック層]

一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して、繰り返し走行性が強く要求される。このような高い走行耐久性を維持させるために、バック層には、カーボンブラックと無機粉末が含有されていることが好ましい。

【0076】

カーボンブラックは、平均粒子サイズの異なる二種類のものを組み合わせて使用することが好ましい。この場合、平均粒子サイズが10～20 nmの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが230～300 nmの粗粒子状カーボンブラックを組み合わせて使用することが好ましい。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バック層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多くあるため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また微粒子状カーボンブラックは一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、粒子サイズが230～300 nmの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。

【0077】

微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。RAVEN2000B (18 nm)、RAVEN1500B (17 nm) (以上、コロンビアカーボン社製)、BP800 (17 nm) (キャボット社製)、PRINTTEX90 (14 nm)、PRINTTEX95 (15 nm)、PRINTTEX85 (16 nm)、PRINTTEX75 (17 nm) (以上、デグサ社製)、#3950 (16 nm) (三菱化成工業(株)製)。

【0078】

また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック (270 nm) (カーンカルブ社製)、RAVEN MTP (275 nm) (コロンビアカーボン社製) を挙げることができる。

【0079】

バック層において、平均粒子サイズの異なる二種類のものを使用する場合、10～20 nmの微粒子状カーボンブラックと230～300 nmの粗粒子状カーボンブラックの含有比率(質量比)は、前者：後者＝98：2～75：25の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、95：5～85：15の範囲である。

【0080】

バック層中のカーボンブラック（二種類のものを使用する場合には、その全量）の含有量は、結合剤100質量部に対して、通常30～80質量部の範囲であり、好ましくは、45～65質量部の範囲である。

【0081】

無機粉末は、硬さの異なる二種類のことを併用することが好ましい。具体的には、モース硬度3～4.5の軟質無機粉末とモース硬度5～9の硬質無機粉末とを使用することが好ましい。モース硬度が3～4.5の軟質無機粉末を添加することで、繰り返し走行による摩擦係数の安定化を図ることができる。しかもこの範囲の硬さでは、摺動ガイドポールが削られることもない。またこの無機粉末の平均粒子サイズは、30～50nmの範囲にあることが好ましい。

【0082】

モース硬度が3～4.5の軟質無機粉末としては、例えば、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、及び酸化亜鉛を挙げることができる。これらは、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0083】

バック層内の軟質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して10～140質量部の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、35～100質量部である。

【0084】

モース硬度が5～9の硬質無機粉末を添加することにより、バック層の強度が強化され、走行耐久性が向上する。これらの無機粉末をカーボンブラックや前記軟質無機粉末と共に使用すると、繰り返し摺動に対しても劣化が少なく、強いバック層となる。またこの無機粉末の添加により、適度の研磨力が付与され、テープガイドポール等への削り屑の付着が低減する。特に軟質無機粉末と併用すると、表面の粗いガイドポールに対しての摺動特性が向上し、バック層の摩擦係数の安定化も図ることができる。

【0085】

硬質無機粉末は、その平均粒子サイズが80～250 nm（更に好ましくは、100～210 nm）の範囲にあることが好ましい。

【0086】

モース硬度が5～9の硬質無機質粉末としては、例えば、 α -酸化鉄、 α -アルミナ、及び酸化クロム（ Cr_2O_3 ）を挙げることができる。これらの粉末は、それぞれ単独で用いても良いし、あるいは併用しても良い。これらの内では、 α -酸化鉄又は α -アルミナが好ましい。硬質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して通常3～30質量部であり、好ましくは、3～20質量部である。

【0087】

バック層に前記軟質無機粉末と硬質無機粉末とを併用する場合、軟質無機粉末と硬質無機粉末との硬さの差が、2以上（更に好ましくは、2.5以上、特に、3以上）であるように軟質無機粉末と硬質無機粉末とを選択して使用することが好ましい。

【0088】

バック層には、前記それぞれ特定の平均粒子サイズを有するモース硬度の異なる二種類の無機粉末と、前記平均粒子サイズの異なる二種類のカーボンブラックとが含有されていることが好ましい。

【0089】

バック層には、潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤は、前述した非磁性層、あるいは磁性層に使用できる潤滑剤として挙げた潤滑剤の中から適宜選択して使用できる。バック層において、潤滑剤は、結合剤100質量部に対して通常1～5質量部の範囲で添加される。

【0090】

[支持体]

本発明において、平滑化塗布層が設けられる支持体は、特に制限されるべきものではないが、実質的に非磁性で可撓性のものが好ましい。

本発明に用いられる可撓性支持体としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルロースト

リアセテート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、芳香族ポリアミド又は脂肪族ポリアミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平 3-224127 に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。また支持体としてアルミまたはガラス基板を適用することも可能である。

【0091】

本発明の目的を達成するには、支持体として WYKO 社製 T O P O - 3 D で測定した中心面平均表面粗さ R_a は 8.0 nm 程度以下のものが好ましい。本発明は平滑化塗布層により R_a を低く設定できるので、比較的 R_a の大きなものでも十分対処でき、コスト的に有利である。

これらの支持体は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としては Ca 、 Si 、 Ti などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機粉末があげられる。支持体の最大高さ R_{max} は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ R_z は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、中心面山高さ R_p は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ R_v は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 S_r は 10% 以上、 90% 以下、平均波長 λ_a は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、 $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の大きさのもの各々を 0.1 mm^2 あたり $0\sim 2000$ 個の範囲でコントロールすることができる。

本発明に用いられる支持体の $F-5$ 値は好ましくは $5\sim 50\text{ Kg/mm}^2$ ($\equiv 49\sim 490\text{ MPa}$)、また、支持体の 100°C 30 分での熱収縮率は好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1.5% 以下、 80°C 30 分での熱収縮率は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下である。破断強度は $5\sim 100\text{ Kg/mm}^2$ ($\equiv 49\sim 980\text{ MPa}$)、弾性率は $100\sim 2000\text{ Kg/mm}^2$

($\approx 0.98 \sim 19.6 \text{ GPa}$) が好ましい。温度膨張係数は $10^{-4} \sim 10^{-8} / ^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。湿度膨張係数は $10^{-4} / \text{RH}\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-5} / \text{RH}\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し 10% 以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0092】

[製法]

磁気記録媒体の磁性塗料、非磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または非磁性粉体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の 30% 以上が好ましい）および磁性体 100 部に対し $15 \sim 500$ 部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平 $1-106338$ 、特開平 $1-79274$ に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0093】

本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗

布し、下層がウェット状態のうちに特公平 1-46186 や特開昭 60-238179, 特開平 2-265672 に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭 63-88080、特開平 2-17971, 特開平 2-265672 に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平 2-174965 に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭 62-95174 や特開平 1-236968 に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平 3-8471 に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0094】

ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属粉末の場合、一般的には面内 2 次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて 3 次元ランダムとすることもできる。六方晶フェライトの場合は一般的に面内および垂直方向の 3 次元ランダムになりやすいが、面内 2 次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。また、スピコートを用い円周配向をしてもよい。

【0095】

磁気テープの場合はコバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に配向する。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様

にすることが好ましく、塗布速度は20m/分～1000m/分、乾燥風の温度は60℃以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行なうこともできる。

【0096】

カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm ($\div 196 \text{ kN/m}$) 以上、さらに好ましくは300kg/cm ($\div 294 \text{ kN/m}$) 以上である。

【0097】

[物理特性]

本発明になる磁気記録媒体の磁性層の飽和磁束密度は強磁性金属微粉末を用いた場合0.2～0.5T、六方晶フェライトをもちいた場合は0.1～0.3Tである。抗磁力 H_c は通常、120～400kA/mであるが、好ましくは136～240kA/mである。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SFD（スイッチング・フィールド・ディストリビューション）および SFD_r は0.6以下が好ましい。

【0098】

磁気ディスクの場合、角形比は2次元ランダムの場合、通常、0.55～0.67で、好ましくは0.58～0.64、3次元ランダムの場合は0.45～0.55が好ましく、垂直配向の場合は垂直方向に通常、0.6以上、好ましくは0.7以上、反磁界補正を行った場合は通常、0.7以上、好ましくは0.8以上である。2次元ランダム、3次元ランダムとも配向度比は0.8以上が好ましい。2次元ランダムの場合、垂直方向の角形比、垂直方向の B_r および垂直方向の H_c は面内方向の0.1～0.5倍以内とすることが好ましい。

磁気テープの場合、角型比は0.7以上、好ましくは0.8以上である。

【0099】

磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10～40℃、湿度0～95

%の範囲において通常0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面 $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、帯電位は $-500\text{V} \sim +500\text{V}$ が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは $100 \sim 2000\text{Kg/mm}^2$ ($\equiv 980 \sim 19600\text{N/mm}^2$)、破断強度は好ましくは $10 \sim 70\text{Kg/mm}^2$ ($\equiv 98 \sim 686\text{N/mm}^2$)、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは $100 \sim 1500\text{Kg/mm}^2$ ($\equiv 980 \sim 14700\text{N/mm}^2$)、残留のびは好ましくは0.5%以下、 100°C 以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hz で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は 50°C 以上 120°C 以下が好ましく、下層のそれは $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4\text{N/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは 100mg/m^2 以下、さらに好ましくは 10mg/m^2 以下である。塗布層が有する空隙率は下層、上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率の大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0100】

磁性層の中心面平均表面粗さ R_a はWYCO社製TOPO-3Dを用いて約 $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ の面積での測定で好ましくは 4.0nm 以下、更に好ましくは 3.8nm 以下、特に好ましくは 3.5nm 以下である。磁性層の最大高さ R_{max} は $0.5\mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ R_z は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面山高さ R_p は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ R_v は $0.3\mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 S_r は20%以上、80%以下、平均波長 λ_a は $5\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。磁性層の表面突起は $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ の大きさのものを $0 \sim 2000$ 個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を

最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3 mm以内とすることが好ましい。

【0101】

磁気記録媒体で非磁性層と磁性層を有する場合、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

磁気テープの作成

(比較例1)

<塗料の作成>

磁性層塗料

強磁性金属粉末

100部

組成: $\text{Co}/\text{Fe} = 21$ 原子%、 $\text{Al}/\text{Fe} = 7$ 原子%、 $\text{Y}/\text{Fe} = 5$ 原子%

平均長軸長: $0.06 \mu\text{m}$ 、平均針状比: 6

$H_c: 2310 \text{ Oe}$ (185 kA/m)、 $\sigma_s: 137 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$

塩化ビニル系共重合体 MR110 (日本ゼオン社製)

12部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)

3部

α -アルミナ HIT55 (住友化学社製)

2部

カーボンブラック #55 (旭カーボン社製)

1部

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

5部

メチルエチルケトン

100部

シクロヘキサノン

20部

トルエン

60部

【0102】

非磁性塗料

非磁性粉末 TiO_2 結晶系ルチル	80部
平均粒子径: $0.035\ \mu\text{m}$ 、 S_{BET} : $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 pH : 7、 TiO_2 含有量 90%以上、DBP吸油量 $27\sim 38\ \text{ml}/100\ \text{g}$ 、表面に Al_2O_3 が粒子全体に対して8質量%存在	
カーボンブラック	20部
コンダクテックスSC-U (コロニアンカーボン社製)	
塩化ビニル共重合体 MR110 (日本ゼオン社製)	12部
ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)	5部
フェニルホスホン酸	4部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (8/2 混合溶剤)	250部

【0103】

上記の塗料について、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルをもちいて4時間分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には2.5部、磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサノン40部を加え、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の下層の厚さが $1.7\ \mu\text{m}$ になるように、さらにその直後にその上に磁性層の厚さが $0.15\ \mu\text{m}$ になるように、厚さ $4.4\ \mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが $7.0\ \text{nm}$ のアラミド支持体(商品名:ミクトロン)上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに $0.6\ \text{T}$ の磁力を持つコバルト磁石と $0.6\ \text{T}$ の磁力を持つソレノイドにより配向させた。乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度 85°C にて分速 $200\ \text{m}/\text{min}$.で処理を行い、その後、厚み $0.5\ \mu\text{m}$ のバック層(カーボンブラック 平均粒子サイズ: $17\ \text{nm}$ 100部、炭酸カルシウム 平均粒子サイズ: $40\ \text{nm}$ 80部、 α アルミナ 平均粒子サイズ: $200\ \text{nm}$ 5部をニトロセルロース樹脂

、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネートに分散)を塗布した。3.8mmの幅にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布とカミソリブレードが磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行い、テープ試料を得た。

【0104】

(比較例2)

比較例1において、アラミド支持体の一方の面に平滑化塗布層用塗布液P1(表1記載)を厚みが $0.05\mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥した後、巻き取ることなく平滑化塗布層上に比較例1と同様に非磁性層および磁性層を形成した他は比較例1と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例1、2、5、比較例3)

比較例2において、平滑化塗布層の厚みを表2に記載のものに変更した以外は、比較例2と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例3、4、比較例5)

実施例2において平滑化塗布層の乾燥条件を変えて残留溶剤量を変更した以外は、実施例2と同様にして試料を得た。

(比較例4)

実施例2において、平滑化塗布層形成後、一旦巻き取ったものを再度送り出して下層及び上層を形成した以外は、実施例2と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例6)

実施例2において、平滑化塗布層用塗布液をP2(表1記載)に変更し、平滑化塗布層を形成後、5Mradの電子線を照射して平滑化塗布層を形成した以外は、実施例2と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例7)

実施例6において、平滑化塗布層形成後、一旦巻き取ったものを再度送り出して下層及び上層を形成した以外は、実施例6と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例7、8、比較例6)

実施例6において平滑化塗布層の乾燥条件を変えてして残留溶剤量を変更した以外は、実施例6と同様にして試料を得た。

(実施例 9)

実施例 2 において、平滑化塗布層用塗布液を P 3 (表 1 記載) に変更し、平滑化塗布層を形成後、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射して平滑化塗布層を形成した以外は、実施例 2 と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例 8)

実施例 9 において、平滑化塗布層形成後、一旦巻き取ったものを再度送り出して下層及び上層を形成した以外は、実施例 9 と同様にしてテープ試料を得た。

【0105】

【表 1】

種類	素材	溶媒	濃度 (質量%)	粘度 (cp)	表面張力 (mN/m)
P1	A	メタノール	5	3	22
P2	B	MEK	20	1	24
P3	C	MEK	20	1	24

表 1 中、素材は以下の通りである。

素材 A：水溶性ポリアミド樹脂（東レ（株）製「水溶性ナイロン A-90」、数平均分子量：66000）

素材 B：エチレンオキシド変性ビスフェノール A のジアクリレート（共栄社化学（株）製「BP-4EA」）

素材 C：素材 B 95 質量部とベンジルジメチルケタール（チバスペシャリティー社製「イルガキュア 651」）5 質量部の混合物

【0106】

(比較例 9)

比較例 1 において磁性塗料を以下のものに変更した以外は、比較例 1 と同様にしてテープ試料を得た。尚、非磁性層用塗布液は比較例 1 と同じである。

磁性塗料

バリウムフェライト磁性粉

100 部

組成：Ba/Zn/Co/Nb = 1/1.0/0.5/0.4 (モル比)

塩化ビニル系共重合体 MR 5 5 5 (日本ゼオン社製)	6 部
ポリウレタン樹脂 UR 8 2 0 0 (東洋紡社製)	3 部
α -アルミナ HIT 5 5 (住友化学社製)	2 部
カーボンブラック # 5 5 (旭カーボン社製)	5 部
ブチルステアレート	1 部
ステアリン酸	2 部
メチルエチルケトン	1 2 5 部
シクロヘキサノン	1 2 5 部

【0107】

(比較例 10)

比較例 9 において、アラミド支持体の一方の面に平滑化塗布層用塗布液 P 1 (表 1 記載) を厚みが $0.05 \mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥した後、巻き取ることなく平滑化塗布層上に比較例 1 と同様に非磁性層および磁性層を形成した他は比較例 9 と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例 10、11、14、比較例 11)

比較例 10 において、平滑化塗布層の厚みを表 3 に記載のものに変更した以外は、比較例 10 と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例 12)

実施例 11 において、平滑化塗布層形成後、一旦巻き取ったものを再度送り出して下層及び上層を形成した以外は、実施例 11 と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例 12、13、比較例 13)

実施例 11 において平滑化塗布層の乾燥条件を変えて残留溶剂量を変更した以外は、実施例 11 と同様にして試料を得た。

(実施例 15)

実施例 11 において、平滑化塗布層用塗布液を P 2 (表 1 記載) に変更し、平滑化塗布層を形成後、5 Mrad の電子線を照射して平滑化塗布層を形成した以外は、実施例 11 と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例 15)

実施例 15 において、平滑化塗布層形成後、一旦巻き取ったものを再度送り出して下層及び上層を形成した以外は、実施例 15 と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例 16、17、比較例 14)

実施例 15 において平滑化塗布層の乾燥条件を変えて残留溶剤量を変更した以外は、実施例 15 と同様にして試料を得た。

(実施例 18)

実施例 11 において、平滑化塗布層用塗布液を P3 (表 1 記載) に変更し、平滑化塗布層を形成後、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射して平滑化塗布層を形成した以外は、実施例 11 と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例 16)

実施例 18 において、平滑化塗布層形成後、一旦巻き取ったものを再度送り出して下層及び上層を形成した以外は、実施例 18 と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例 17)

比較例 1 において、非磁性層を設けなかった他は比較例 1 と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例 19)

実施例 2 において、非磁性層を設けなかった他は実施例 2 と同様にしてテープ試料を得た。

(比較例 18)

比較例 1 において、非磁性層及び磁性層をウェットオンドライ (W/D) 法により設けた他は比較例 1 と同様にしてテープ試料を得た。

(実施例 20)

実施例 2 において、非磁性層及び磁性層をウェットオンドライ (W/D) 法により設けた他は実施例 2 と同様にしてテープ試料を得た。

【0108】

ディスクの作成

磁性塗料

バリウムフェライト磁性粉 100部

組成: Ba/Zn/Co/Nb = 1/0.7/0.1/0.3 (モル比)

塩化ビニル共重合体 MR555 (日本ゼオン社製) 5部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製) 3部

α アルミナ HIT55 (住友化学社製) 10部

カーボンプラック #55 (旭カーボン社製) 1部

フェニルホスホン酸 2部

ブチルステアレート 10部

ブトキシエチルステアレート 5部

イソヘキサデシルステアレート 3部

ステアリン酸 2部

メチルエチルケトン 125部

シクロヘキサノン 125部

【0109】

非磁性塗料

非磁性粉末 TiO₂ 結晶系ルチル 80部

平均粒子径: 0.035 μ m、S_{BET}: 40 m²/g、pH: 7、TiO₂含有量90%以上、DBP吸油量27~38 ml/100 g、表面にAl₂O₃が粒子全体に対して8質量%存在

カーボンプラック 20部

コンダクテックスSC-U (コロニアンカーボン社製)

塩化ビニル共重合体 MR110 (日本ゼオン社製) 12部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製) 5部

フェニルホスホン酸 4部

ブチルステアレート 10部

ブトキシエチルステアレート 5部

イソヘキサデシルステアレート 2部

ステアリン酸 3部

メチルエチルケトン／シクロヘキサノン（8／2 混合溶剤）

250部

【0110】

上記の塗料のそれぞれについて、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルをもちいて4時間分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には10部、磁性層の塗布液には10部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサノン40部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0111】

（比較例19）

得られた磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが $0.2\mu\text{m}$ になるように、厚さ $62\mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが 7.0nm のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布をおこない、湿潤状態にあるうちに周波数 50Hz 、磁場強度 25mT また周波数 50Hz 、 12mT の2つの磁場強度交流磁場発生装置の中を通過させてランダム配向処理をおこない、乾燥後7段のカレンダーで温度 90°C 、線圧 300Kg/cm （ 294kN/m ）にて処理を行い、3.7吋に打ち抜き表面研磨処理施してディスク試料を得た。

【0112】

（実施例21）

比較例19において、支持体の一方の面に平滑化塗布層用塗布液P1（表1記載）を厚みが $0.3\mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥した後、巻き取ることなく形成した平滑化塗布層上に比較例19と同様に磁性層を形成した他は比較例19と同様にしてディスク試料を得た。

（比較例20）

得られた非磁性層塗布液を厚さ $62\mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが 7.0nm のポリエチレンテレフタレート支持体上に乾燥後の厚さが $1.5\mu\text{m}$ になるよう塗布、乾燥し、得られた非磁性層上に磁性層の厚さが $0.15\mu\text{m}$ になるように、磁性層塗布液を用いて塗布をおこない、磁性層がまだ湿潤状態にあるうちに比較例19と同様にランダム配向処理をおこない、更に比較例19と同様にしてディスク試料を得た。

(実施例 2 2)

比較例 2 0 において、支持体の一方の面に実施例 2 1 と同様に平滑化塗布層を塗布、乾燥した後、巻き取ることなく形成した平滑化塗布層上に比較例 2 0 と同様に非磁性層及び磁性層を形成した他は比較例 2 0 と同様にしてディスク試料を得た。

(比較例 2 1)

得られた非磁性層塗布液を、乾燥後の厚さが $1.5 \mu\text{m}$ になるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが $0.15 \mu\text{m}$ になるように、磁性層塗布液を用いて厚さ $62 \mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが 7.0 nm のポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに比較例 1 9 と同様にランダム配向処理をおこない、更に比較例 1 9 と同様にしてディスク試料を得た。

(実施例 2 3)

比較例 2 1 において、支持体の一方の面に実施例 2 1 と同様に平滑化塗布層を塗布、乾燥した後、巻き取ることなく形成した平滑化塗布層上に比較例 2 1 と同様に非磁性層及び磁性層を形成した他は比較例 2 1 と同様にしてディスク試料を得た。

【0113】

作成したコンピュータテープ及び磁気ディスクの各々の性能を下記の測定法により評価した。

<測定法>

(1) CN比 (テープ) : 記録ヘッド (MIG、ギャップ $0.15 \mu\text{m}$ 、 1.8 T) と再生用MRヘッドをドラムテスターに取り付けて測定した。ヘッドーメディア相対速度 $1 \sim 3 \text{ m/min}$ 、ノイズは変調ノイズを測定。尚、面記録密度は、 0.57 Gbit/inch^2 (トラックピッチ: $6.8 \mu\text{m}$ 、ビット長: $0.165 \mu\text{m}$) とした。

(2) SN比 (ディスク) : 記録ヘッド [MIG (Metal in Gap)、ギャップ $0.15 \mu\text{m}$ 、 1.8 T] と再生用MRヘッドをスピンドルに取り付けて測定した。回転数 $2500 \sim 3500 \text{ rpm}$ 、半径 30 mm 、ノイ

ズはDCノイズ。尚、面記録密度は、 1 Gbit/inch^2 （トラックピッチ： $1\text{ }\mu\text{m}$ 、ビット長： $0.03\text{ }\mu\text{m}$ ）とした。

（3）耐久性：DDSドライブを用い、所定の信号を記録した後、再生信号をモニターしながら 50°C 、 $10\%\text{RH}$ 環境下で100パス走行させた。初期再生出力に対する走行後の再生出力の比率を評価した。

（4）平滑化塗布層のPN（ 20 nm 以上）はデジタルインスツルメンツ社のナノスコープ3（AFM：原子間力顕微鏡）を用いて稜角 70° の四角錐のSiNの探針を使って、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 平方角（ $900\text{ }\mu\text{m}^2$ ）の中の、突起を測定した。

（5）平滑化塗布層の溶出量：メチルエチルケトン（MEK）／シクロヘキサノン混合溶液（1：1）への溶出量を求めた。

（6）平滑化塗布層の残留溶剂量：ガスクロマトグラフィによって測定した。測定条件は次の通りである。

ガスクロマトグラフ：GC12A（島津製作所）

カラム：パッキドカラム（充填剤：クロモソルブ101）

試料サイズ： $2\text{ cm}\times 10\text{ cm}$

測定条件：試料を試料室で 160°C 、2分間加熱後、試料室内のガスをガスクロマトグラフに導入する。ガスクロマトグラフの温度は 160°C とした。

【0114】

表2～4に磁気テープ評価結果を、表5に磁気ディスクの評価結果を示した。

【表 2】

テープ(メタル系同時重層)

試料No	平滑化塗布層							平滑化塗 布層形成 後の巻き 取り	支持体 の状況	CN比 (dB)	耐久 性 (%)
	塗布 液種 類	厚み (μm)	溶出 量 ¹⁾	残留溶 剤量 ¹⁾	Ra (nm)	PN (20nm 以上) ²⁾	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)				
比較例1	なし	—	—	—	7.0	42	—	なし	シワなし	-5.4	98
比較例2	P1	0.05	0	1	6.3	31	80	なし	シワなし	-3.4	98
実施例1	P1	0.1	0	1	4.5	18	80	なし	シワなし	0.0	98
実施例2	P1	0.5	0.11	5	1.8	6	80	なし	シワなし	2.2	95
実施例3	P1	0.5	0.1	3	1.8	6	90	なし	シワなし	2.2	98
実施例4	P1	0.5	0.12	8	1.8	6	90	なし	シワなし	2.2	90
実施例5	P1	1.0	0.14	9	1.6	3	80	なし	シワなし	3.4	85
比較例3	P1	1.5	0.19	10	5.8	1	80	なし	シワなし	-2.7	85
比較例4	P1	0.5	0.11	8	1.8	6	80	あり	シワあり	測定 不能	測定 不能
比較例5	P1	0.5	0.18	15	1.8	6	90	なし	シワなし	2.2	70
実施例6	P2	0.5	0	3	1.4	3	70	なし	シワなし	4.0	98
実施例7	P2	0.5	0	5	1.4	3	90	なし	シワなし	4.0	95
実施例8	P2	0.5	0	8	1.4	3	60	なし	シワなし	4.0	92
比較例6	P2	0.5	0	12	1.4	2	自然 乾燥	なし	シワなし	4.0	75
比較例7	P2	0.5	0	3	1.4	3	70	あり	シワあり	測定 不能	測定 不能
実施例9	P3	0.5	0	3	1.6	5	80	なし	シワなし	3.8	96
比較例8	P3	0.5	0	3	1.6	5	80	あり	シワあり	測定 不能	測定 不能

1) 溶出量及び残留溶剤量は、 mg/m^2 で表した。2) PN(20nm以上)は、個/ $900\mu\text{m}^2$ で表した。

【0115】

【表3】

テープ(BaFe系同時重層)

試料No	平滑化塗布層							平滑化塗 布層形成 後の巻き 取り	支持体 の状況	CN比 (dB)	耐久 性 (%)
	塗布 液種 類	厚み (μm)	溶出 量 ¹⁾	残留溶 剤量 ¹⁾	Ra (nm)	PN (20nm 以上) ²⁾	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)				
比較例9	なし	—	—	—	7	42	—	なし	シワなし	-4.2	98
比較例10	P1	0.05	0	1	6.3	31	80	なし	シワなし	-2.8	98
実施例10	P1	0.1	0	1	4.5	18	80	なし	シワなし	2.0	98
実施例11	P1	0.5	0.11	5	1.8	6	80	なし	シワなし	4.6	96
実施例12	P1	0.5	0.1	3	1.8	6	90	なし	シワなし	4.6	92
実施例13	P1	0.5	0.12	8	1.8	6	90	なし	シワなし	4.6	90
実施例14	P1	1.0	0.14	9	1.6	3	80	なし	シワなし	5.4	88
比較例11	P1	1.5	0.19	10	5.8	1	80	なし	シワなし	-0.5	85
比較例12	P1	0.5	0.11	8	1.8	6	80	あり	シワあり	測定 不能	測定 不能
比較例13	P1	0.5	0.18	15	1.8	6	90	なし	シワなし	4.6	74
実施例15	P2	0.5	0	3	1.4	3	70	なし	シワなし	5.8	98
実施例16	P2	0.5	0	5	1.4	3	90	なし	シワなし	5.8	97
実施例17	P2	0.5	0	8	1.4	3	60	なし	シワなし	5.8	94
比較例14	P2	0.5	0	12	1.4	2	自然 乾燥	なし	シワなし	5.8	78
比較例15	P2	0.5	0	3	1.4	3	70	あり	シワあり	測定 不能	測定 不能
実施例18	P3	0.5	0	3	1.6	5	80	なし	シワなし	5.2	97
比較例16	P3	0.5	0	3	1.6	5	80	あり	シワあり	測定 不能	測定 不能

1) 溶出量及び残留溶剤量は、 mg/m^2 で表した。2) PN(20nm以上)は、個/ $900\mu\text{m}^2$ で表した。

【0116】

【表4】

テープ(単層、W/D)

試料No	平滑化塗布層							CN比 (dB)	備考
	塗布液 種類	厚み (μm)	溶出量 1)	残留溶 剤量 ¹⁾	Ra (nm)	PN(20nm 以上) ²⁾	乾燥温度 ($^{\circ}\text{C}$)		
比較例17	なし	—	—	—	7	42	—	-6.2	単層
実施例19	P1	0.5	0	3	2.2	10	90	2.0	単層
比較例18	なし	—	—	—	7	42	—	-4.4	W/D
実施例20	P1	0.5	0	3	2.1	10	80	3.1	W/D

1) 溶出量及び残留溶剤量は、 mg/m^2 で表した。2) PN(20nm以上)は、個/ $900\mu\text{m}^2$ で表した。

【0117】

【表5】

ディスク

試料No	平滑塗布層							CN比 (dB)	備考
	塗布液 種類	厚み (μm)	溶出量 1)	残留溶 剤量 ¹⁾	Ra (nm)	PN(20nm 以上) ²⁾	乾燥温度 ($^{\circ}\text{C}$)		
比較例19	なし	—	—	—	7.0	72	—	-5.3	単層
実施例21	P1	0.3	0	3	2.0	11	80	2.1	単層
比較例20	なし	—	—	—	7.0	65	—	-4.8	W/D
実施例22	P1	0.3	0	3	2.4	9	80	3.2	W/D
比較例21	なし	—	—	—	7.0	60	—	-4.2	W/W
実施例23	P1	0.3	0	3	2.1	6	80	3.6	W/W

1) 溶出量及び残留溶剤量は、 mg/m^2 で表した。2) PN(20nm以上)は、個/ $900\mu\text{m}^2$ で表した。

【0118】

【発明の効果】

本発明によれば、粗面ベースを使用して極めて優れた電磁変換特性を有する磁気記録媒体を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 MRヘッドを組み合わせた記録再生システムにおいても電磁変換特性が良好で特に高密度記録領域でのC/NまたはS/Nが格段に改良された、生産性に優れ、低価格な磁気記録媒体を製造することができる方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層の磁性層が形成されてなる磁気記録媒体の製造方法において、該支持体の少なくとも片方の面上に厚さが0.10～1 μ m、表面粗さが5nm以下かつ原子間力顕微鏡（AFM）により測定された20nm以上の高さの突起が20個/900 μ m²以下であり、かつ、残留溶剂量が10mg/m²未満の平滑化塗布層を設けた後、巻き取ることなく当該平滑化塗布層上に少なくとも1層の磁性層を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 3 0 1 2
受付番号	5 0 2 0 1 7 3 4 2 5 0
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月18日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 3 3 0 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社